

(54) ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

(11) 5-94826 (A) (43) 16.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-280866 (22) 30.9.1991
 (71) HITACHI MAXELL LTD (72) KEIJI NAKAMURA(4)
 (51) Int. Cl^s. H01M6/16

PURPOSE: To prevent an abnormal heating or a breakage in an overdischarge and to increase the safety of a battery, in an organic electrolyte battery using a manganese dioxide which has a large specific surface area such as the BET specific surface area $20\text{m}^2/\text{g}$ or more to increase the discharge property.

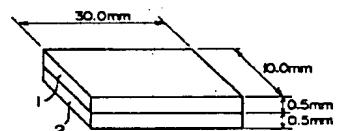
CONSTITUTION: As an electrolyte in the electrolytic solution in an organic electrolyte battery, an organic metallic salt made by covalent binding one fluoroalkyl radical including two or more skeletal carbons and an anion type radical, and furthermore, by ion binding an alkal metal or an alkaline earth metal to the anion type radical, shown as a general formula $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$, ($n \geq 2$) is used.

(54) CONNECTING STRUCTURE OF ELECTROLYTE MEMBER AND OXIDE CONDUCTOR

(11) 5-94827 (A) (43) 16.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-253874 (22) 1.10.1991
 (71) MURATA MFG CO LTD (72) SEIJI KAMINAMI(4)
 (51) Int. Cl^s. H01M8/02, H01B1/06, H01M8/12

PURPOSE: To obtain a connecting structure of an electrolyte member and an oxide conductor which generates no warpage or separation in a common sintering.

CONSTITUTION: A green sheet 1 made by adding Mn in the scope $0.0012 < \text{Mn/Zr} < 0.0654$ (mol ratio) to an yttrium-stabilized zirconia (shown as YSZ thereafter) is produced. A green sheet 2 of a complex perovskite type manganate to be an oxide conductor is produced. The green sheet 1 of the Mn added YSZ and the green sheet 2 of the complex perovskite type manganate are connected by a thermocompression bonding. After that, they are baked for two hours at the temperature 1300°C in an air ambience. In this case, the Mn added to the YSZ prevents the dispersion of the Mn included in the complex perovskite type manganate.

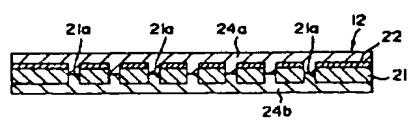


(54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(11) 5-94828 (A) (43) 16.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-256799 (22) 3.10.1991
 (71) MURATA MFG CO LTD (72) KUNIO NISHIDA(1)
 (51) Int. Cl^s. H01M8/02, H01M8/12

PURPOSE: To obtain a solid electrolyte type fuel cell which can co-sintered by using an interconnector including no lanthanum chromite.

CONSTITUTION: Penetration holes 21a are provided to a base plate 21 which consists of a material mainly of zirconia to be a solid electrolyte. A nonion conductive material layer 22 (La, Mn, O layer and the like, for example) is provided on the surface of the base plate 21. Then, an interconnector 12 applied on the front side and the rear side of the base plate 21 so as to fill conductors 24a and 24b in the penetration holes 21a presents a shrinkage factor almost equal to different parts (a solid electrolyte, a distributor, and the like, for example) in the sintering, and it can be co-sintered together with these parts without generating a warpage, a separation, and the like. And the electric continuity of the front side and the rear side of the interconnector 12 is made through the conductors 24a and 24b filled in the penetration holes 21a. And a reverse electromotive force generated between the front side and the rear side of the interconnector 12 is prevented by the nonion conductive material layer 22.



1997-118

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94828

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl.

H 01 M 8/02
8/12

識別記号 執内整理番号

E 9062-4K
9062-4K

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平3-256799

(22)出願日 平成3年(1991)10月3日

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所
京都府長岡市天神二丁目26番10号

(72)発明者 西田 邦雄

京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 厄木 洋

京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

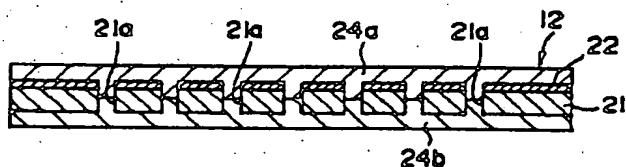
(74)代理人 弁理士 森下 武一

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 ランタンクロマイトを含まないインターコネクタを使用して共焼結が可能な固体電解質型燃料電池を得る。

【構成】 固体電解質であるジルコニアを主成分とする材料からなるベース板21に貫通穴21aを設ける。ベース板21の表面に非イオン導電性材料層22(例えば、La₂Mn₁O₅層等)を設ける。次に、導電体24a, 24bが貫通穴21aに充填されるようにベース板21の表裏面に塗布される。インターコネクタ12は焼成時に別部品(例えば、固体電解質やディストリビュータ等)と略等しい収縮率を呈し、これらの部品と剥がれやそり等を発生させることなく共焼結される。また、インターコネクタ12の表裏の電気的導通は貫通穴21aに充填されている導電体24a, 24bを介して行われる。そして、非イオン導電性材料層22がインターコネクタ12の表裏間に逆起電力が発生するのを防止する。



La₂Mn₁O₅

(はういもんニカル)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表裏面に燃料極及び空気極を設けた固体電解質と、ディストリビュータと、インターロネクタとを積み重ねた固体電解質型燃料電池において、前記インターロネクタが、固体電解質を主成分とする材料からなる貫通穴を設けたベース板と、前記ベース板の表面又は内部に設けた非イオン導電性材料層と、前記非イオン導電性材料層を設けたベース板の表裏面に被覆され、かつ、前記貫通穴に充填された導電体とで構成されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 固体電解質を主成分とする材料がジルコニアを主成分とする材料で、かつ、非イオン導電性材料が $L_a: M_n: O_1$ であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術と課題】 固体電解質型燃料電池の一種類として平板タイプのものが知られている。このタイプの燃料電池は、燃料極及び空気極を表裏面に設けた固体電解質と、燃料極及び空気極に燃料ガス及び空気(酸素)を均等に供給すると共に電極に発生した電荷の経路となるディストリビュータと、インターロネクタとで構成された積層体構造を有している。そして、この平板タイプの燃料電池の製造方法として、電池を構成するそれぞれの部分をグリーンシート状にして組み立てた後、共焼結(同時に焼成すること)する方法がある。この製造方法によって得られる電池は、使用するガス(燃料ガス、空気)に対する気密性や稼働時の昇降温に対する信頼性・耐久性に優れている。

【0003】 ところで、インターロネクタは高温において充分な電導率を有し、かつ、酸化・還元雰囲気に対して安定でなければならない。このため、インターロネクタの材料としては、通常、ランタンクロマイトを主成分とする材料が用いられる。しかし、焼成時において、ランタンクロマイトの収縮率は燃料電池を構成している別部品(例えば、固体電解質等)の収縮率と大きく異なるため、別部品との共焼結が難しかった。

【0004】 そこで、本発明の課題は、ランタンクロマイトを含まないインターロネクタを使用することにより、共焼結が可能な固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段と作用】 以上の課題を解決するため、本発明に係る固体電解質型燃料電池は、インターロネクタが、固体電解質を主成分とする材料からなる貫通穴を設けたベース板と、前記ベース板の表面又は内部に設けた非イオン導電性材料層と、前記非イオン導

電性材料層を設けたベース板の表裏面に被覆され、かつ、前記貫通穴に充填された導電体とで構成されていることを特徴とする。

【0006】 以上の構成において、インターロネクタの主たる構成部分であるベース板が固体電解質であるため、インターロネクタは別部品(例えば、固体電解質やディストリビュータ等)と略等しい収縮率を呈し、これらの別部品と剥がれやそり等を発生させることなく共焼結される。そして、固体電解質を主成分とする材料からなるベース板は絶縁体であるため、インターロネクタの表裏の電気的導通は、ベース板の表裏面に被覆され、かつ、貫通穴に充填された導電体を介して行われる。さらに、ベース板はイオン導電体であるため、ベース板の表裏間に逆起電力が発生し、燃料電池の性能を低下させる心配がある。そこで、ベース板の表裏又は内部に非イオン導電性材料層を設けた。これによりベース板のイオン導電性が阻止され、インターロネクタの表裏間に逆起電力が発生しなくなる。

【0007】 そして、固体電解質を主成分とする材料に高いイオン導電性をもつジルコニアを主成分とする材料を用い、かつ、非イオン導電性材料にイオン導電性が低い $L_a: M_n: O_1$ を用いれば、発電の効率がよくなる。

【0008】

【実施例】 以下、本発明に係る固体電解質型燃料電池の一実施例を添付図面を参照して説明する。図1は固体電解質型燃料電池の一部を切り欠いた斜視図である。固体電解質1は円板形状をしており、その材料としては8モル%のイットリアを含むジルコニア粉末に有機バインダーを加えてドクターブレード法でグリーンシート状にしたもの用いた。燃料極2は酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニア(以下、YSZという)を重量比1:1で混合したNiOサーメットの粉末にワニスを加えてペースト状にしたもの用いた。空気極3はランタンマンガナイトの粉末にワニスを加えてペースト状にしたもの用いた。固体電解質1の上面に塗布して形成されている。空気極3はランタンマンガナイトの粉末にワニスを加えてペースト状にしたもの用いた。固体電解質1の下面に塗布して形成されている。

【0009】 ディストリビュータ5、8は燃料極2や空気極3に均等に燃料ガスや空気がゆきわたるように、またそれぞれの電極2、3と後述のインターロネクタ1'2を電気的に接続するために電極材料と同じ材料を多孔質化して形成される。すなわち、ディストリビュータ5は、酸化ニッケルとYSZを重量比1:1で混合したNiOサーメットの粉末にワニスを加えてペースト状にしたもの用いた。軟質ウレタンフォームに含浸させた後、乾燥して成型される。同様にして、ディストリビュータ8は、ランタンマンガナイトの粉末にワニスを加えてペースト状にしたもの用いた。軟質ウレタンフォームに含浸させた後、乾燥して成型される。

【0010】 環状の枠体6、9は、それぞれ空気や燃料

ガスを外気から遮断する機能を有している。枠体6, 9の材料としては、8モル%イットリアを含むジルコニア粉末に有機バインダーを加えてグリーンシート状にしたもの要用いる。このグリーンシートをリング状に切り出した後、複数枚重ねて厚みのある環状の枠体6, 9にするべくプレス成型する。成型された枠体6, 9は、それぞれ燃料極2、空気極3の表面にYSZペーストにて接着されている。この枠体6, 9の内側に前記ディストリビュータ5, 8が挿入され、ディストリビュータ5はNiOサーメットのペーストにて燃料極2に接着され、ディストリビュータ8はランタンマンガナイトのペーストにて空気極3に接着されている。

【0011】このようにして作製した未焼結状態の燃料電池単セルをインターヨネクタ12を間に挟んで複数個積層し、共焼結することにより固体電解質型燃料電池積層体となる。インターヨネクタ12は、図2に示すように、ベース板21と非イオン導電性材料層22と導電体24a, 24bとで構成されている。ベース板21は多数の貫通穴21aが設けられている。ベース板21の材料としては、YSZ粉末にバインダーを加えてドクターブレード法でグリーンシート状にしたものを使用した。

ベース板21の上面（即ち、空気極3側の面）には非イ*

表1

| | 試作数 | 不良数 | 電池の起電力(V) |
|------|-----|-----|-----------|
| 試作例1 | 5 | 1 | 2.9 |
| 試作例2 | 5 | 2 | 3.0 |
| 比較例1 | 10 | 2 | 2.1 |
| 比較例2 | 2 | 2 | — |

【0015】ここに、試作例1の燃料電池のインターヨネクタ12はグリーンシート状のYSZベース板21の上面にペースト状のLaMnO₃をスクリーン印刷等の手段にて塗布した後、ベース板21に直径0.5mmの貫通穴21aを多数個設け、さらに、ベース板21の下面にそれぞれペースト状のランタンマンガナイト及びNiOサーメットを一様にかつ貫通穴21aを充填するように塗布して作製したものである。焼成時に、ペースト状のLaMnO₃はベース板21と化学反応を起こし、La₂Mn₃O₇層に変化して非イオン導電性材料層22になる。ペースト状のランタンマンガナイト及びNiOサーメットを一様にかつ貫通穴21aを充填する

*オン導電性材料層22が設けられている。非イオン導電性材料層22には、イオン導電性が低い、例えば、La₂Mn₃O₇が採用されている。

【0012】さらに、導電体24a, 24bがそれぞれベース板21の上下面に貫通穴21aを充填するように設けられている。導電体24aは、酸素元素に対して非活性な材料で、かつ、空気極3及びディストリビュータ8の材料と等しい材料（即ち、ペースト状のランタンマンガナイト）をスクリーン印刷等の手段にてベース板21の上面に塗布して形成されている。同様にして、導電体24bは水素元素に対して非活性な材料で、かつ、燃料極2及びディストリビュータ5の材料と等しい材料（即ち、ペースト状のNiOサーメット）をスクリーン印刷等の手段にてベース板21の下面（即ち、燃料極2側の面）に塗布して形成されている。これにより、導電体24aと24bは貫通穴21a内部で接触し、インターヨネクタ12の表裏の電気的導通が確保される。

【0013】以上の構成からなる固体電解質型燃料電池を試作し、評価した結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

40 NiOサーメットはそれぞれ導電体24a, 24bになる。

【0016】試作例2の燃料電池のインターヨネクタ12はグリーンシート状のYSZベース板21に直径0.5mmの貫通穴21aを多数個設けた後、ドクターブレード法により作製したLaMnO₃のグリーンシート（このグリーンシートはベース板21に設けた貫通穴21aに連通する直径0.5mmの貫通穴が既に多数設けられている）を貼り合わせ、さらに、ベース板21の下面にそれぞれペースト状のランタンマンガナイト及びNiOサーメットを一様にかつ貫通穴21aを充填する

ように塗布して作製したものである。焼成時に、グリーンシート状の LaMnO_1 はベース板 21 と化学反応を起こし、 $\text{La}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 層に変化して非イオン導電性材料層 22 になる。

【0017】比較例1の燃料電池のインターロネクタはグリーンシート状のYSZベース板に直径0.5mmの貫通穴を多数設けた後、ベース板の上下面にそれぞれペースト状のランタンマンガナイト及びNiOサーメットを一様にかつ貫通穴を充填するように塗布して作製したものである。従って、比較例1のインターロネクタは、試作例1及び2におけるインターロネクタ12の非イオン導電性材料層22を具備しないものである。

【0018】比較例2の燃料電池のインターロネクタは従来のランタンクロマイドからなるものである。表1に示されるように、試作例1及び2と比較例1の燃料電池は、焼成時にインターロネクタ12と他の部品（例えば、固体電解質1やディストリビュータ5、8等）が略等しい収縮運動をするため、インターロネクタ12の剥がれやそり等の不良が発生しにくくなっている。良品率が向上している。また、比較例1の燃料電池はインターロネクタの表裏間に発生する逆起電力のため、燃料電池の起電力が低い。これに対して、YSZベース板21の上面に非イオン導電性材料層22を設けた試作例1及び2の燃料電池は起電力が高い。

【0019】なお、本発明に係る固体電解質型燃料電池は前記実施例に限定するものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形することができる。図3に示すようにインターロネクタ12のベース板21に設ける非イオン導電性材料層22は、ベース板21の表面に必ずしも設ける必要はなく、ベース板21の内部に設けてもよい。また、非イオン導電性材料層22は一層に限定するものではなく、2層以上からなる多層構造となっていてよい。

【0020】また、前記実施例では、ベース板21に LaMnO_1 のペーストを塗布、あるいは LaMnO_1 のシートを貼り合わせた後、焼成することにより $\text{La}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 層を形成したが、例えば、 $\text{La}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ にバインダーを加えドクターブレード法によりシートを作製し、このシートをベース板21に貼り合わせる方法であっても

よい。

【0021】

【発明の効果】以上の説明で明らかのように、本発明に係る固体電解質型燃料電池は、インターロネクタのベース板の材料として固体電解質を主成分とする材料を使用したので、インターロネクタは、焼成時に燃料電池の別部品（例えば、固体電解質やディストリビュータ等）と略等しい収縮運動をし、剥がれやそり等を発生させることなく別部品と共に焼結できる。この結果、共焼結により一体焼成した、ガスシール性が高く、稼働時の熱ストレスに対して安定性の高い固体電解質型燃料電池が得られる。

【0022】また、ベース板に固体電解質を主成分とする材料を使用したためにベース板の表裏間に発生するおそれがあった逆起電力は、ベース板の表面又は内部に非イオン導電性材料層を設けたので発生しない。従って、起電力の高いものが得られる。さらに、固体電解質を主成分とする材料に高いイオン導電性をもつジルコニアを主成分とする材料を用い、かつ、非イオン導電性材料に、イオン導電性が低い $\text{La}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ を用いれば、優れた発電効率の燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体電解質型燃料電池の一実施例を示す一部を切り欠いた斜視図。

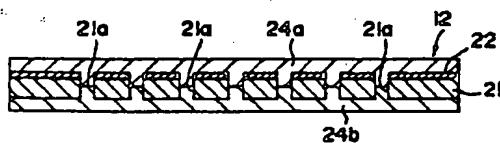
【図2】図1に示した固体電解質型燃料電池のインターロネクタを示す垂直断面図。

【図3】固体電解質型燃料電池のインターロネクタの他の実施例を示す垂直断面図。

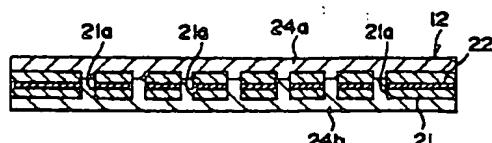
【符号の説明】

- 1 … 固体電解質
- 2 … 燃料極
- 3 … 空気極
- 5, 8 … ディストリビュータ
- 12 … インターロネクタ
- 21 … ベース板
- 21a … 貫通穴
- 22 … 非イオン導電性材料層
- 24a, 24b … 導電体

【図2】



【図3】



【図1】

